

AN 1984-038393 [07] WPIDS

DNC C1984-016092

TI Epoxidation of olefin cpds. - using titanium contg. synthetic zeolite catalyst giving good selectivity to the epoxide.

DC E13

IN ANFOSSI, B; BUONOMO, F; ESPOSITO, A; NERI, C

PA (ENIE) ENICHEM SYNTHESIS SPA; (ANIS) ANIC SPA; (ENIE) ENICHEM ANIC SPA

CYC 16

PI EP 100119 A 19840208 (198407)* EN 20

R: AT BE CH DE FR GB LI LU NL SE

NO 8302722 A 19840220 (198414)

DK 8303414 A 19840319 (198418)

JP 59051273 A 19840324 (198418)

CA 1196925 A 19851119 (198551)

EP 100119 B 19860903 (198636) EN

R: AT BE CH DE FR GB LI LU NL SE

DE 3365871 G 19861009 (198642)

IT 1152299 B 19861231 (198850)

US 4833260 A 19890523 (198924)

JP 04005028 B 19920130 (199209) <—

DK 173032 B 19991129 (200003)

ADT EP 100119 A EP 1983-201040 19830713; JP 59051273 A JP 1983-136914

19830728; US 4833260 A US 1988-142538 19880111; JP 04005028 B JP

1983-136914 19830728; DK 173032 B DK 1983-3414 19830726

FDT DK 173032 B Previous Publ. DK 8303414

PRAI IT 1982-22608 19820728

AN 1984-038393 [07] WPIDS

AB EP 100119 A UPAB: 19930925

Olefinic cpds. (I) are reacted with H₂O₂ (introduced as such, or produced in situ under reaction conditions) in the presence of synthetic zeolites (II) contg. Ti atoms, and opt. in the presence of solvent(s) (III). (II) is of formula $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$, where x is 0.0001 to 0.04. Pref. (I) is C₂H₄, C₃H₆, allyl chloride, 2-butene, 1-octene, 1-tridecene, mesityl oxide, cyclooctene or -hexene, or isoprene.

Selective epoxidation occurs despite the presence of H₂O in the H₂O₂ (usually associated with glycol formation) and the use of polar solvents.
0/2

ABEQ EP 100119 B UPAB: 19930925

Olefinic cpds. (I) are reacted with H₂O₂ (introduced as such, or produced in situ under reaction conditions) in the presence of synthetic zeolites (II) contg. Ti atoms, and opt. in the presence of solvent(s) (III). (II) is of formula $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$, where x is 0.0001 to 0.04. Pref. (I) is C₂H₄, C₃H₆, allyl chloride, 2-butene, 1-octene, 1-tridecene, mesityl oxide, cyclooctene or -hexene, or isoprene.

Selective epoxidation occurs despite the presence of H₂O in the H₂O₂ (usually associated with glycol formation) and the use of polar solvents.

⑩ 日本国特許庁(JP)

特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B2) 平4-5028

⑬ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公告 平成4年(1992)1月30日
C 07 D 301/12		7822-4C	
B 01 J 29/04	X	6750-4G	
C 01 B 33/34	D	6750-4G	
C 07 B 61/00	3 0 0	8217-4H	

発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 オレフィン化合物のエポキシ化法

⑯ 特 願 昭58-136914

⑰ 公 開 昭59-51273

⑱ 出 願 昭58(1983)7月28日

⑲ 昭59(1984)3月24日

優先権主張 ⑳ 1982年7月28日㉑ イタリア(IT)㉒ 22608A/82

㉓ 発 明 者 カルロ・ネーリ イタリア国サントナトミラネーゼ市ピア・エウローバ32

㉔ 発 明 者 バルトロメオ・アンフ イタリア国ミラノ市ピア・ラベンナ54
オツシ

㉕ 発 明 者 アントニオ・エスポジ イタリア国サントナミラネーゼ市ピア・リベルター70
ート

㉖ 発 明 者 フランコ・ブオノーモ イタリア国サントナトミラネーゼ市ピア・トレント4

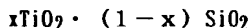
㉗ 出 願 人 アニツク・エス・ベ イタリア国バレルモ市ピア・ルツジエロ・セツチーモ55
ー・アー

㉘ 代 理 人 弁理士 木村 正巳

審 査 官 佐々木 信夫

【特許請求の範囲】

1 一般式



(式中、xは0.0001ないし0.04である)で表わされるチタン原子含有合成ゼオライトおよび1またはそれ以上の溶媒の存在下、オレフィン化合物を、そのまま導入した過酸化水素または反応条件下で過酸化水素を発生しうる化合物から生成された過酸化水素と反応させることを特徴とする、オレフィン化合物のエポキシ化法。

2 温度0ないし150℃、圧力1ないし100気圧でエポキシ化反応を行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 過酸化水素が希水溶液である特許請求の範囲第1項記載の方法。

4 水溶液中の過酸化水素の濃度が10ないし70% (重量/容量)である特許請求の範囲第1項記載の方法。

5 溶媒が極性溶媒である特許請求の範囲第1項記載の方法。

6 極性溶媒が炭素数6以下のアルコール、グリコール、ケトン、エーテルおよび酸でなる群から選ばれるものである特許請求の範囲第5項記載の方法。

7 アルコールがメタノールまたは第3級ブタノールである特許請求の範囲第6項記載の方法。

8 ケトンがアセトンである特許請求の範囲第6項記載の方法。

9 酸が酢酸またはプロピオン酸である特許請求の範囲第6項記載の方法。

10 オレフィン化合物がエチレン、プロピレン、塩化アリル、ブテン-2、1-オクテン、1-トリデセン、酸化メシチル、イソブレン、シクロオクテンおよびシクロヘキセンでなる群から選ばれるものである特許請求の範囲第1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、チタン原子を含有する合成ゼオライトの存在下で、そのまま導入された過酸化水素または反応条件下で過酸化水素を発生しうる物質

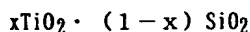
(2)

から生成された過酸化水素により、オレフィン化合物をエポキシ化する方法に係わる。

遷移金属 (Mo, V, W, Ti など) の適当な誘導体の存在下では、過酸化水素はオレフィン系二重結合を攻撃して、エポキシドおよび/またはグリコールを生成することは知られている。存在するグリコールの量は過酸化水素とともに導入された水の量に左右され、したがって、高いエポキシドへの選択率を得るためには、非常に濃縮した過酸化水素 (≧70%) を使用する必要がある。しかしながらこの場合には、過酸化水素の紫外線による分解に係わる安全性の問題がある。また、 H_2O_2 に伴われる水および反応による水を共沸混合物として除去しうる溶媒混合物を使用する必要もある。同様に、極性溶媒 (水もその1種である) はエポキシ化の反応速度を遅くさせることも知られている。

発明者らは、チタン原子を含有する合成ゼオライトを使用する場合には、水溶液とした過酸化水素を使用した場合、たとえ10%の如き低濃度に希釈した場合 (通常10ないし70%) でさえも、高いエポキシド収率でオレフィンを選択的にエポキシ化できることを見出し、本発明に至った。

本発明の目的は、一般式



(式中、 x は0.0001ないし0.04である) で表わされるチタン原子含有合成ゼオライト (チタンシリカライト) および1またはそれ以上の溶媒の存在下、オレフィン化合物を、そのまま導入した過酸化水素または反応条件下で過酸化水素を発生しうる化合物から生成された過酸化水素と反応させることを特徴とするオレフィン化合物のエポキシ化法を提供することにある。

エポキシ化反応に使用される合成ゼオライトについてはベルギー国特許第886812号に記載されているが、該物質およびその調製法を説明するため、その要点を以下に述べる。

このチタンシリカライトの組成範囲を構成成分のモル比で示せば次のとおりである。

	モル割合	好適モル割合
SiO_2/TiO_2	5-200	35-65
OH^-/SiO_2	0.1-1.0	0.3-0.6
H_2O/SiO_2	20-200	60-100

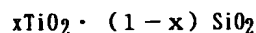
モル割合 好適モル割合

Me/SiO_2 注1	0.0-0.5	0
RN^+/SiO_2 注2	0.1-2.0	0.4-1.0

注1: Meはアルカリ金属、好ましくはNaまたはKである。

注2: RN^+ はチタンシリカライト (TS-1) の調製に使用した有機塩基からの窒素含有有機陽イオンを示す。

最終生成物 (TS-1) は、一般式



(x は0.0001ないし0.04であり、好ましくは0.01ないし0.025である) を満足する組成を有する。このTS-1はシリカライトタイプであり、すべてのチタン原子がケイ素を置換している。

この合成物質は、X線および赤外線分析によって示される顕著な特性を有している。なお、X線分析では、 $CuK\alpha$ 線を使用し、電子パルス計数装置を具備する粉末X線回折装置を使用する。

チタンシリカライト (TS-1) は、第1b図に示される如く、X線回折スペクトルにより特徴づけられる。このスペクトルはシリカライトの代表的なスペクトル (第1a図) と全体的に類似しているが、純粋なシリカライトのスペクトルで見られる二重線の部位に明白な一重線を有している。このTS-1とシリカライトとの間のスペクトル上の差は比較的小さいため、スペクトルの測定において特別な精度が要求される。このため、TS-1およびシリカライトを、内部標準物質として Al_2O_3 を使用して同じ装置で測定する。第1表は、 $x=0.017$ のTS-1および純粋なシリカライトに係わる最も重要なスペクトルデータを示している。

エレメンタリー結晶セル定数 (Constant of elementary Crystalline cell) については、 2θ に関して10ないし40° の範囲内の7ないし8個の一重線の面間隔に基いて、最小スクエア法により決定した。

(3)

第 1 表

TS-1			シリカライト ^{注1}		
2θ ($^{\circ}\text{K}_{\alpha}$)	面間隔 (\AA)	相対強度 ^{注2}	2θ ($^{\circ}\text{K}_{\alpha}$)	面間隔 (\AA)	相対強度 ^{注2}
7.94	11.14	vs	7.94	11.14	vs
8.85	9.99	s	8.85	9.99	s
9.08	9.74	■	9.08	9.74	■
13.21	6.702	w	13.24	6.687	w
13.92	6.362	■w	13.95	6.348	■w
14.78	5.993	■w	14.78	5.993	■w
15.55	5.698	w	15.55	5.698	w*
15.90	5.574	w	15.90	5.574	w
17.65	5.025	w	17.65	5.025	w
17.81	4.980	w	17.83	4.975	w
20.37	4.360	w	20.39	4.355	w
20.85	4.260	■w	20.87	4.256	■w
23.07	3.855	s	23.08	3.853	s
			23.28	3.821	■s
23.29	3.819	s			
			23.37	3.806	■s
			23.71	3.753	■s
23.72	3.751	s			
			23.80	3.739	■s
23.92	3.720	s	23.94	3.717	s
			24.35	3.655	■w
24.41	3.646	■			
			24.60	3.619	■w
			25.84	3.448	w
25.87	3.444	w			
			25.97	3.431	w
26.87	3.318	w*	26.95	3.308	w*
			29.23	3.055	w
29.27	3.051	■w			
			29.45	3.033	w
29.90	2.988	■w	29.90	2.988	■w
30.34	2.948	w	30.25	2.954	w
45.00	2.014	■w*	45.05	2.012	■w*
45.49	1.994	■w*	45.60	1.989	■w*

注1：米国特許第4061724号の方法により調製し、550℃で煅焼したもの。

注2：vs=非常に強い、s=強い、■s=やや強い、■=中位、■w=やや弱い、w=弱い、*=多重線

TS-1に係わる面間隔の割合は、Si-O結合

距離に対してTi-O結合距離の値が大きくなる

(4)

ことが予想されることと一致して、わずかであつても、純粋なシリカライトに係わる相当する間隔の割合よりも大きくなる傾向にある。

二重線から一重線への推移は、単斜対称（プソイド斜方晶系）（シリカライト）から斜方晶系対称（チタンシリカライト（TS-1））への変化として説明される。第1 a 図および第1 b 図中の矢印部分は上述のスペクトルの差をさらに明白に表わしている。

赤外線による分析

TS-1 は、約 950cm^{-1} に特異的な吸収帯を有する（第2 図中、スペクトルB、C およびD 参照）。この吸収帯は純粋なシリカライトのスペクトル（第2 図中、スペクトルA）には存在せず、酸化チタン（ルチル、アナターズ）にも、アルカリ性チタン酸塩にも存在しない。

スペクトルBは TiO_2 5モル%を含有するTS-1のスペクトルであり、スペクトルCは TiO_2

8モル%を含有するTS-1、スペクトルDは TiO_2 2.3モル%を含有するTS-1のスペクトルである。

第2 図からわかるように、約 950cm^{-1} における吸収帯の強度は、シリカライト構造中のケイ素を置換するチタンの量につれて増加している。

形態

形態的には、TS-1 は面とりした縁をもつ平行六面体形である。X線顕微鏡による試験では、結晶内のチタンの分布が全く均一であり（したがって、シリカライト構造中のケイ素をチタンが置換していることが確認された）、かつ他の形状では存在しないことを示した。

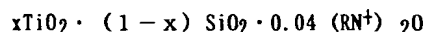
チタンシリカライトの調製にあたっては、酸化ケイ素、酸化チタンおよび可能であればアルカリ金属酸化物の源、含窒素有機塩基および水でなる反応混合物を調製する。なお、各構成成分のモル比で示す組成は前記のとおりである。

酸化ケイ素源は、テトラアルキルオルトケイ酸エステル、好ましくはオルトケイ酸テトラエチルまたは単にコロイド状のケイ酸塩、またはアルカリ金属、好ましくはNaまたはKのケイ酸塩でもよい。

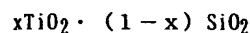
酸化チタン源は、加水分解可能な化合物、好ましくは、 TiCl_4 、 TiOCl_2 および Ti （アルコキシ）₄（好ましくは $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）の中から選ばれる。

有機塩基は、水酸化テトラアルキルアンモニウム、特に水酸化テトラプロピルアンモニウムである。

各試薬の混合物を、オートクレーブ中、温度 130 ないし 200°C 、自己発生圧力、 6 ないし 30 日間の条件下で、TS-1 前駆体の結晶が形成されるまで水熱処理する。ついで、これらの結晶を母液から分離し、水で注意深く洗浄し、乾燥する。無水の状態では、これらは次の組成を有する。



次に、前駆体結晶を空气中、 550°C で 1 ないし 72 時間加熱して、含窒素有機塩基を完全に除去する。このようにして得られた生成物について化学的および物理的試験を行なう。最終生成物であるTS-1 は以下の組成を有する。



（式中、 x は前記のとおりである）

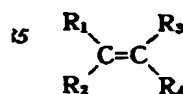
本発明によるオレフィンと過酸化水素との間のエポキシ化反応は、温度 0 ないし 150°C 、圧力 1 ないし 100 気圧で行なわれる。

さらに、エポキシ化は、バッチ式または固定床式、単一相系または二相系で行なわれる。

触媒は反応条件下で安定であり、完全に回収され、再使用される。

使用できる溶媒としては、炭素数のあまり大きくない（好ましくは 6 以下）アルコール、ケトン、エーテル、グリコールおよび酸の如き極性化合物が挙げられる。アルコールとしてはメタノールが最も好適であり、ケトンとしてはアセトンが最も好適であり、酸としては酢酸およびプロピオン酸が好適である。

本発明に従つてエポキシ化されるオレフィン化合物は、一般式



（式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は同一または異なるものであつて、 H または炭素数 1 ないし 20 のアルキル基、炭素数 7 ないし 20 のアルキルアール基、炭素数 6 ないし 10 のシクロアルキル基または炭素数 7 ないし 20 のアルキルシクロアルキル基である）を有するものである。

上記 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は各ペアで飽和また

(5)

は不飽和の環を形成していてもよい。さらに、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はハロゲン原子、好ましくはCl、BrまたはI、ニトロ基、スルホン酸基、カルボニル基、水酸基、カルボキシ基およびエーテル基を含有していてもよい。

本発明の方法によりエポキシ化されるオレフィン、たとえば、エチレン、プロピレン、塩化アリル、ブテン-2、1-オクテン、1-トリデセン、酸化メシチル、イソブレン、シクロオクテンおよびシクロヘキセンである。

ガス状のオレフィンを使用する場合には、大気圧以上の圧力下で操作して、オレフィンを安定化または反応条件下で液化することが好ましい。0℃以上の温度で操作することは反応速度に有効であり、0℃に近い温度でも反応速度は大きい。

本発明による方法の操作の態様およびその利点は以下に例示する実施例により明白になるであろう。しかし、これらの実施例は本発明を限定する

ものではない。

実施例 1ないし20

触媒粉末1.5g、溶媒45c.c.およびオレフィン1モルをガラス製オートクレープ（容積250c.c.）に供給した。なお、室温でガス状のオレフィンについては、予冷却したオートクレープに供給した。オートクレープを、所望の温度に温度制御した浴に浸漬し、計測ポンプを使用し、攪拌しながら、5ないし10分間で H_2O_2 水溶液（36%（重量/容量））0.3ないし0.6モルを添加した。

定期的に溶液サンプルを取出し、ヨードメチルによる滴定を行なうことにより、残留する I_2O_2 をチエツクした。 H_2O_2 が実質的に消失したところで、オートクレープを室温に戻し、溶液を定性定量ガスクロマトグラフィーにより分析した。

各種のオレフィン化合物を使用し、各種の反応条件下で行なつた反応により得られた結果を第2表に示した。

第 2 表

実施 例番 号	オレフィン	溶媒	反応時 間 (時間)	反応 温度 (℃)	抽出 F.R. (%)	H_2O_2 の変 化率 (%)	エポキ シドへ の選択 率(%)	グリコ ールへ の選択 率(%)	その他(%)
1	エチレン	CH_3OH	0.5	0	50	99	85	5	10(グリームとして)
2	"	アセトン	0.5	25	50	99	80	10	10(ケタールとして)
3	"	第3級ブチル アルコール	0.5	20	50	97	96	4	
4	プロピレン	CH_3OH	0.5	0	58	100	86	5	9(エーテルとして)
5	"	アセトン	0.5	40	40	97	80	10	10(ケタールとして)
6	"	第3級ブチル アルコール	0.8	40	50	90	96	4	
7	"	H_2O	1	20	50	98	72	28	
8	塩化アリル	CH_3OH	0.2	70	58	100	95	1	4(エーテルとして)
9	"	アセトン	0.5	70	50	97	96	1	3(ケタールとして)
10	ブテン-2	CH_3OH	0.5	20	40	100	85	5	10(エーテルとして)
11	"	アセトン	0.8	40	50	98	82	10	8(ケタールとして)
12	"	H_2O	1	25	45	98	75	25	
13	オクテン-1	CH_3OH	1	65	35	100	85	15	10(エーテルとして)
14	"	アセトン	1	60	35	100	85	10	5(ケタールとして)
15	"	-	2	75	30	100	83	17	
16	1-トリデセン	アセトン	1.5	80	30	95	92	8	
17	酸化メシチ ル	"	1.5	80	25	97	94	6	
18	イソブレン	CH_3OH	0.5	90	45	93	89	10	1

(6)

実施 例番 号	オレフィン	溶媒	反応時 間 (時間)	反応 温度 (℃)	F.R. (%)	H ₂ O ₂ の変 化率 (%)	エポキ シドへ の選択 率(%)	グリコ ールへ の選択 率(%)	その他(%)
19	シクロオク テン	アセトン	1.5	80	30	98	97	3	
20	シクロヘキ セン	//	1.5	75	35	99	98	2	

注: F.R. は 供給したH₂O₂のモル数

れる供給割合を示す。

供給したオレフィンのモル数

同じエポキシ化反応を、以下の実施例で示すように、固定床でも実施できる。

実施例 21ないし31

粒子サイズ分布25ないし60メツシュの触媒3.5 gを、長さ45cm、容積5 c. c. の6×4mm鋼管中に充填した。

オートクレーブ中で、溶媒200mlおよびオレフィン20ないし40 gを含有する溶液を調製した。なお、オレフィンが室温でガス状のものである場合には、所望の重量が得られるまで、オートクレーブを15℃で同じオレフィンにより加圧した。

触媒を収容する管を温度制御した浴に浸漬し、

される供給割合を示す。

2つの計測ポンプにより、H₂O₂水溶液を供給すると同時に、オレフィン溶液を供給し、流入量をH₂O₂/オレフィンの供給モル比が10ないし90%となるように調節した。

適当な弁により触媒反応器の出口で圧力を、オレフィンを収容するオートクレーブの圧力よりも1.5ないし15気圧高くなるように調節した。すべての凝縮性生成物を凝縮させるために、流出物を冷却器を通して10℃で浸透させ、ついで凝縮物を集め、ガスクロマトグラフィーで分析した。

得られた結果を第3表に示した。

第 3 表

実施 例番 号	オレフィン	溶媒	反応 温度 (℃)	F.R.	生産率 (kg/h×1)	H ₂ O ₂ の変 化率 (%)	エポキ シドへ の選択 率(%)	グリコ ールへ の選択 率(%)	その他(%)
21	エチレン	CH ₃ OH	10	45	3.02	99	88	3	9(グリコールモノメチルエーテルとして)
22	//	アセトン	10	50	2.00	92	91	5	4(グリコールケタールとして)
23	プロピレン	CH ₃ OH	15	68	4.15	98	88.5	1.5	10(グリコールモノメチルエーテルとして)
24	//	アセトン	15	55	1.55	90	92	6	2(グリコールケタールとして)
25	//	第3級ブチルアルコール	20	55	2.20	85	96	4	-
26	塩化アリル	CH ₃ OH	70	60	8.52	100	98	1	1(グリコールモノエーテルとして)
27	//	アセトン	70	60	4.53	92	98	2	-
28	ブテン-2	CH ₃ OH	40	45	5.35	98	77	20	3(グリコールモノエーテルとして)
29	//	アセトン	40	50	3.70	92	75	15	10(ケタールとして)

(7)

実施 例番 号	オレフィン	溶媒	反応 温度 (°C)	F.R.	生産率 (kg/h×1)	H ₂ O ₂ の変 化率 (%)	エポキ シドへ の選択 率(%)	グリコ ールへ の選択 率(%)	その他(%)
30	オクテン-1	〃	80	35	2.35	99	80	15	5(ケタールとし て)
セン									て)
		ノメチルエーテル				2.12	99	83	7 10(グリコールモ ノメチルエーテル として)
		として)							

実施例 32ないし34

H₂O₂の濃度がエポキシド-グリコール分布に
影響しないことを証明するために、メタノール

中、実施例 1 ないし 20 の操作条件下で、塩化アリ
ルを使用して行なつた反応により得られた結果を
第 4 表に示した。

第 4 表

実施 例番 号	溶媒	H ₂ O ₂ の濃度 (%w/v)	F.R.	反応時間 (時間)	反応温 度(°C)	エポキシドへ の選択率(%)	グリコールへ の選択率(%)	その他 (%)
32	CH ₃ OH	10	40	0.5	15	85.2	5.5	9.3
33	〃 〃	36	40	0.5	15	86.0	6.2	7.8
34	〃 〃	60	40	0.5	15	84.7	4.8	10.5

実施例 35

イソプロパノール40c.c. および水10c.c. を、テフ
ロンライニング加工した鋼製オートクレーブ（容積
250c.c.）に供給した。

オートクレーブを、135°Cに温度制御した浴に
浸漬し、酸素で35気圧に加圧し、吸収された量に
相当する酸素を連続して補給した。

O₂ 0.2モル（4.48ℓ）が吸収されたところで、
混合物を冷却し、圧力を解放し、溶液中のH₂O₂
の量および過酸化物の量を滴定測定した。過酸化
酸素0.155モル（H₂O₂として計算）を含有してい
た。この溶液40c.c. を、H₂10c.c. およびチタンシリ
カライト1gとともにガラス製オートクレーブに
移した。オートクレーブを冷却することによりブ
ロピレン5gを供給した。ついで、オートクレー
ブを、攪拌しながら、20°Cに温度制御した浴に浸

漬した。35分後、過酸化物の含量を知るために、
溶液をガスクロマトグラフィーにより分析し、滴
定分析した。以下の結果が得られた。

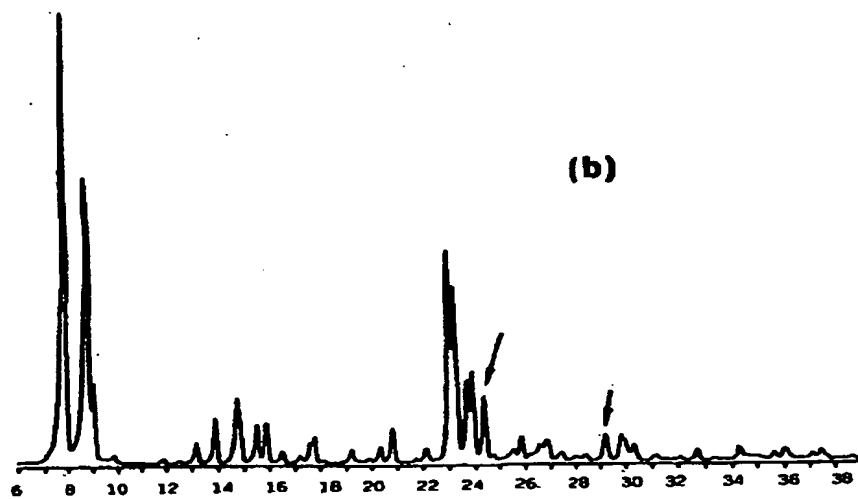
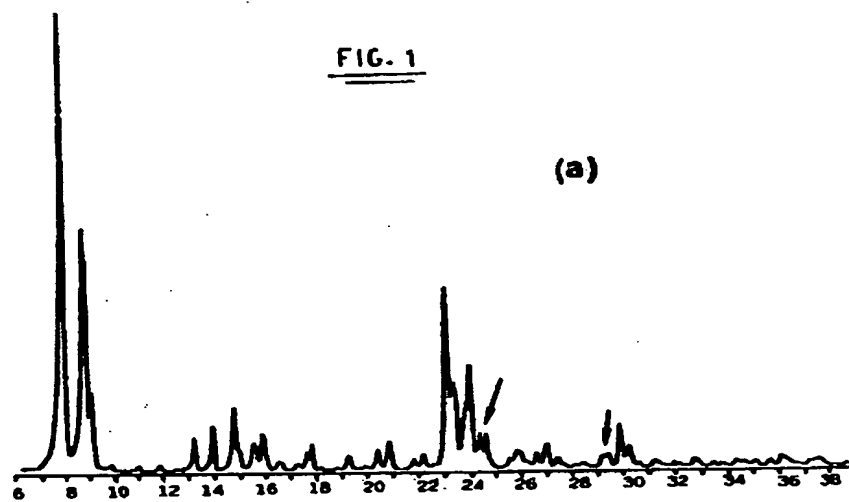
残留する過酸化物（H ₂ O ₂ として）	5.5ミリモル
酸化プロピレン	110ミリモル
プロピレングリコール	8.5ミリモル
H ₂ O ₂ の変換率（過酸化物）	95.56%
酸化プロピレンの選択率	92.83%

【図面の簡単な説明】

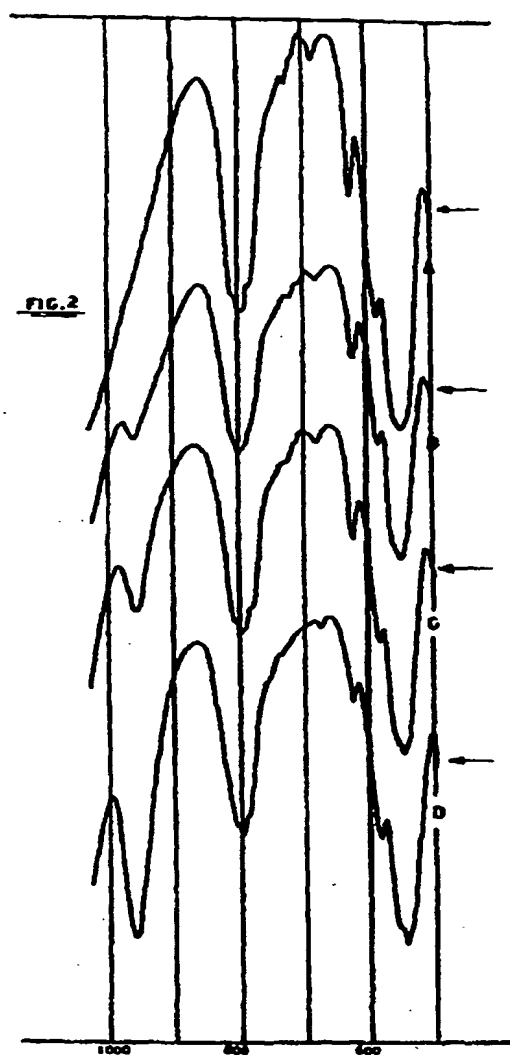
第1 a 図および第1 b 図はそれぞれ純粋なシリ
カライトおよび本発明で使用するチタン含有合成
ゼオライトのX線回折スペクトルであり、第2 図
は純粋なシリカライトおよび本発明で使用する
各種のチタン含有合成ゼオライトの赤外線吸収ス
ペクトルである。

(8)

FIG. 1



(9)



(10)

第3部門(2)

出願人の名義変更

(平成4年4月30日発行)

特許 公告番号	分 類	識別記号	出願番号	旧 出 願 人	新 出 願 人
平4- 5028	C07D 301/12		昭58-136914	アニツク・エス・ ペー・アー イタリア国パレルモ 市ピア・ルツジエロ ・セツチーモ55 代理人弁理士 木村正巳	エニーケム・シンテ シース・エセ・ビ・ ア イタリア国パレルモ 市ピア・ルツジエロ ・セツチーモ55 代理人弁理士 木村正巳

上記は出願公告前に承継されたものである。